

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-007745

(43)Date of publication of application : 14.01.1987

(51)Int.Cl.

C08K 3/10

(21)Application number : 60-147305

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.07.1985

(72)Inventor : MASUDA FUSAYOSHI
MIKI RYOICHI
TATE SATOSHI

(54) WATER-ABSORPTIVE RESIN COMPOSITION ITS PRODUCTION AND WATER-ABSORPTIVE AND RETENTIVE AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition of high water-absorption rate, good stability to moisture, high stability with time, etc., suitable for water retentivity enhancer for paper diaper and soil, by application of multivalent metal salt and/or hydroxide-contg. water on specific water-insoluble hydrophilic polymer granules.

CONSTITUTION: A water-insoluble hydrophilic polymer prepared by polymerization between hydrophilic and/or water-soluble monomer(s) and polysaccharide and/or crosslinking agent followed by, if needed, hydrolysis (e.g., hydrolyzate from starch-acrylonitrile graft copolymer) is made into powdery resin granules with a water content $\leq 20\text{wt}\%$, size $5W5,000\mu$ and water-absorptive power $\geq 60\text{ml/g}$. Following that, multivalent metal salt and/or hydroxide (e.g., calcium chloride, calcium hydroxide)-contg. water is applied on the surface of said granules. The amount of the above aqueous liquid to be applied is such as to be $0.01W20\text{wt}\%$ based on said resin granules.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-40780

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)6月21日

C 08 L 101/00
C 08 F 8/00
C 08 K 3/00MHV
KAA8016-4J
7167-4J

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂組成物の製造法

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭60-147305

⑰ 公 開 昭62-7745

⑱ 出 願 昭60(1985)7月3日

⑲ 昭62(1987)1月14日

⑳ 発 明 者 増 田 房 義 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

\r ㉑ 発 明 者 三 木 良 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

\r ㉒ 発 明 者 館 智 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

\r ㉓ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

審 査 官 高 梨 操

\r ㉔ 参 考 文 献 特開 昭56-143244 (JP, A) 特開 昭58-42602 (JP, A)

特開 昭60-255814 (JP, A)

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子であつて、水分含有量が20重量％以下に乾燥された粉末状のものに、多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を、該重合体粒子に対する水の量で0.01～20重量％となる量該重合体粒子表面に散布することを特徴とする改質された吸水性樹脂組成物の製造法。

2 多価金属の塩および／または水酸化物の量が該重合体粒子に対して0.01～10重量％である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 該重合体粒子が60ml/g以上の吸水力を有する高吸水性樹脂の粒子である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の製造法。

4 水不溶性、親水性重合体がデンブーンアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロースーアクリル酸グラフト共重合体およびその塩、ジビニル化合物で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポバール、ビニルエステル不飽和カルボン酸共重合体ケン

に架橋されたデンブーンアクリル酸グラフト共重合体およびその塩からなる群より選ばれる重合体である特許請求の範囲第1項ないし第3項の何れか一項に記載の製造法。

5 5 水不溶性、親水性重合体が（親水性および／または水溶性単量体）および／または（加水分解により親水性および／または水溶性単量体となる単量体）(A)と多糖類(B)との重合体；(A)と架橋剤(C)との重合体；または(A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の製造法。

6 得られる改質された吸水性樹脂組成物が、使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁用パッドおよび紙もしくは繊維製品用吸水性向上剤もしくは吸汗性付与剤からなる群より選ばれる吸水性物品用である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載の製造法。

7 得られる改質された吸水性樹脂組成物が、農林もしくは園芸用保水材、建築用吸水材、土木もしくは工業用脱水材、重金属吸着剤、汚泥凝固剤および薬剤もしくは香料のコントロール・リリー

ス化剤からなる群より選ばれる吸水、保水剤用である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載の製造法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤に関する。

〔従来の技術〕

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポパール、デンプン—ポリアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、自己架橋型ポリアクリル酸金属塩など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は吸水能力を有するものの高い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかった。すなわち吸水能力を高めれば高めるほど、水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がさまたげられ速やかな吸水速度が得られないという問題（以下ママコという）があつた。

この欠点を改良するため、これらの吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面をふやすことで吸水速度を高める方法がとられてきた。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから幾分吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれないため、吸水速度の改良にはつながらなかった。

本発明者等は特願昭56-140571号において親水性架橋重合体を分散媒に分散させた後、さらに架橋剤を該親水性架橋重合体の表面に架橋させることを提案した。この方法は吸水材料が水と接触した場合、接触部分だけでゲル化することなく、水の均一な浸透を促進するため、吸水速度を高めるために有効であるが、この方法によつても吸水速度の改良は、まだ十分満足できるものでなく、かつ非経済的な方法であつた。

一方、特願昭59-181682号においては水不溶性吸水樹脂と無機粒子とを混合することを提案しているが、この方法は吸水速度の向上に若干の効果はあるもののとても満足できるものではなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは吸水材料の吸水速度向上のためには従来の技術によつても十分解決され得ない問題点すなわちママコの解消を目的として鋭意研究を重ねた結果、重合体粒子に少量の多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を与え重合体粒子を表層をさらに架橋することにより、被吸収液が重合体粒子間の付着なしに各重合体粒子間を容易に通過出来ることを発見し本発明に到つた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子であつて、水分含有量が20重量%以下に乾燥された粉末状のものに、多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を、該重合体粒子に対する水の量で0.01~20重量%となる量該重合体粒子表面に散布することを特徴とする改質された吸水性樹脂組成物の製造法である。

本発明において用いられる多価金属の塩または水酸化物は、多価金属としてMg、Ca、Ba、Zn、Feなどの二価金属およびAl、Feなどの三価金属など；これら金属のハロゲン化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、炭酸塩などの無機の正塩および複塩または修酸塩、醋酸塩などの低級有機酸塩など、および水酸化物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸点、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、修酸マグネシウム、修酸カルシウム、醋酸マグネシウム、醋酸カルシウム、醋酸アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどがあげられる。これら化合物は単独であるいは併用して用いても良い。これらのうち好ましいものは水に可溶性化合物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム

ム、醋酸マグネシウム、醋酸カルシウム、醋酸アルミニウム、乳酸カルシウムなどがあげられる。これらのうち好ましいものはカルシウム塩、アルミニウム塩であり特に好ましい塩としては硫酸塩、醋酸塩である。

本発明において使用される水としては水道水、工業用水、地下水、イオン交換水、純水などがあげられる。好ましくは水道水である。

本発明で使用される親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体としては（親水性および／または水溶性単量体）および／または（加水分解により親水性および／または水溶性となる単量体）(A)と多糖類(B)との重合体たとえばデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩など；(A)と架橋剤(C)との重合体たとえばシビニル化合物（メチレンビスアクリルアミドなど）で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポバール、特開昭52-14689号、特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシドなど；(A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体たとえば特公昭53-46199号、特公昭53-46200号および特公昭55-4462号記載の架橋されたデンプン-アクリルアミドグラフト共重合体、架橋されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩などがあげられる。これらの親水性架橋重合体は二種以上併用してもよい。

このようにして得られた重合体粒子は通常乾燥された粉末状であり水分は好ましくは20重量%以下のものである。

重合体粒子の粒度は通常5～5000 μ 以下、好ましくは20～500 μ である。

重合体粒子は通常60ml/g以上の吸水力を有するものである。

重合体粒子に対する新たに使用する水の量は通常0.01～20重量%、好ましくは0.5～10重量%である。水の量が0.01%未満では重合体粒子の表面の改質が不十分であり、20%を超えると加熱処理が必要となるとともに重合体粒子の表層の密度が高くなり過ぎ、かえって吸収速度が低下する。

架橋剤としての水に可溶な多価金属の塩およ

び／または水酸化物の使用量は、該重合体粒子に対して、通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%であり、10重量%より大きいと吸水速度の改良はできるものの吸水能力の低下がいちじる

しくなり、吸水性樹脂として実用上使用し難い。

水に可溶な多価金属の塩および／または水酸化物を含む水（以下断わらない限り水で代表される）を重合体粒子に付与する方法としては（I）水不溶性、親水性重合粒子に水をスプレーし接触処理を行なわせる、（II）水に重合体粒子を投入し均一になるように混練し接触処理を行う方法があげられる。

接触処理における温度は室温でもよく特に加熱の必要はないが、加熱を行ってもよく時間は1～120分、好ましくは2～30分である。接触処理後はそのまま使用できるが、さらに乾燥させてもよい。

本発明の方法で得られる改質された吸水性樹脂組成物には増量剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、除草剤、肥料、香料、消臭剤、還元剤などを含有させて用いてもよい。とくに還元剤を本発明の樹脂組成物に含有させた場合は、本発明においても使用される金属塩が第一塩となり、この第一塩が脱臭能力を発現するという特徴が加わる。

例えば還元剤としてはチオ尿素、L-アスコルビン酸などが挙げられる。

本発明の水不溶性吸水性樹脂組成物は吸水、保水剤として使用できる。この吸水、保水剤としては下記があげられる。

(i) 吸水性物品吸水、保水剤

使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁パッド、各種紙および繊維製品用吸水性向上剤、吸汗性付与剤など、例えば特願昭49-149090号、特開昭57-82566号等に記述されているもの。

(ii) 農林園芸用保水材

土壌保水性向上剤、農薬・肥料用効力持続剤、水苔代替品、植物移植用保水剤、植物育成用ポット用保水剤など、例えば特公昭55-4462号、特開昭52-82715号、特公昭56-45882号、特開昭58-31919号等に記述されているもの。

(iii) 建築用吸水材

壁材、天井材等の内装建材用結露防止剤など、例えば特開昭58-65075等に記述されているもの。

(iv) その他

土木および諸工業用脱水剤（メタノール、エタノール、ベンジン、石油エーテル、ガソリン、植物油、重油などの液状物の脱水剤など）、重金属吸着剤、汚泥凝固剤、各種薬剤、香料等のコントロール・リリース化剤などで、例えば特公昭58-1624号、特開昭53-107430等に記述されているもの。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1～4

水不溶性、親水性重合体粒子（三洋化成工業社製 サンウエット 1M-1000U；50 μ 以下の微粒子約15%含有）40 ϕ を空気の吹き込み口およびその排気口を備え、かつ水のスプレーノズルを備えた装置（例えば、ヤマト科学株式会社製噴霧乾燥装置CA-21）のチャンバー（1.8 ℓ ）内に入れ、風量0.2 m^3 /分で空気を吹き込みながら、重合体粒子に、硫酸アルミニウム10%を溶解させた水をそれぞれ0.1%、1%、5%、10%噴霧し、吸水性樹脂組成物〔A〕〔B〕〔C〕〔D〕を得た。

実施例 5～8

実施例1～4において、チャンバー内で硫酸アルミニウム10%を溶解させた水を吹き込む際に、

吹き込み空気を80℃に加温し、吹き込み後5分間放置したほかは、同様の操作を行なつて、吸水性樹脂組成物〔E〕〔F〕〔G〕〔H〕を得た。

実施例 9

実施例1～8において得られた吸水性樹脂組成物の0.9%食塩水の吸収量および吸収速度を測定し、その結果を表-1に示した。なお吸収量の測定法は200メツシュのナイロン製不織布を袋状にし、これに樹脂組成物1 ϕ を封入して、30分間0.9食塩水に浸漬した後、取り出して15分間水切りを行つた後増加重量を測定した。また吸収速度については小穴のあいた支持板の上に200メツシュのナイロン製不織布を置く。この上に0.1 ϕ の樹脂組成物を置き、下面より液体と接触させ2分間で樹脂組成物が0.9%食塩水を吸収する量を測定し、樹脂組成物1 ϕ 当りの吸収量に換算した。

比較例 1～3

比較例 1

サンウエット1M-1000U無処理品。

比較例 2

実施例1においてサンウエット1M-1000Uに水酸化アルミニウムを混合することによつて吸水性樹脂組成物〔J〕を得た。

比較例3 実施例3においてサンウエット1M-1000Uに水酸化アルミニウムを混合することなく水のみを噴霧することによつて吸水性樹脂組成物〔K〕を得た。

表

1

	水酸化アルミニウム (重量%)	水分量 (重量%)	硫酸アルミニウム量 (重量%)	吸収量 (g/g)	吸収速度 (mL/g)
実施例 1	—	0.1	0.01	64	33
2	—	1.0	0.1	68	42
3	—	5.0	0.5	73	53
4	—	10.0	1.0	70	60
5	—	0.09	0.01	65	49
6	—	0.9	0.1	73	59
7	—	4.5	0.5	78	62
8	—	9.0	1.0	75	65

9

10

	水酸化アルミニウム (重量%)	水分量 (重量%)	硫酸アルミニウム量 (重量%)	吸収量 (g/g)	吸収速度 (ml/g)
比較例 1	—	—	—	50	10
2	1.0	—	—	50	10
3	—	5.0	—	50	11

〔発明の効果〕

本発明の方法で得られる改質された吸水性樹脂組成物およびこれを含有する吸水、保水剤は水の均一な浸透性を促進し著しく高い吸水速度を有する吸水性樹脂組成物である。本発明による製品の特徴は、前述の吸水速度の向上のほか、湿度に対

する安定性、すなわち本発明の吸水性樹脂組成物を高湿度下に放置しても、樹脂の粒子同志がプロツキング現象を起しにくいという特長、経日安定性、すなわち長期にわたる使用中の保水性、保形性維持の点でも優れている。更に粉体取扱い時の発塵発生が少ないという特長を有する。

【公報種別】特許法（平成 6 年法律第 1 1 6 号による改正前。）第 6 4 条の規定による補正

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 9 年（1 9 9 7）2 月 2 6 日

【公告番号】特公平 5－4 0 7 8 0

【公告日】平成 5 年（1 9 9 3）6 月 2 1 日

【年通号数】特許公報 5－1 0 2 0

【出願番号】特願昭 6 0－1 4 7 3 0 5

【特許番号】2 0 5 6 3 9 2

【国際特許分類第 6 版】

C08L 101/00

C08F 8/00 MHV 7442-4J

C08K 3/00 KAA 8933-4J

【手続補正書】

1 第 6 欄 9～1 2 行「スプレーし接触処理……あげら げられる。」と補正する。
れる。」を「スプレーし接触処理を行なわせる方法があ